Abkömmlinge des Benzylmerkaptans.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät

der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg im Breisgau

von

Aquila Forster.

aus

Newcastle on Tyne.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg i. Br.

Speyer & Kaerner, Universitätsbuchhandlung.

1912.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Professor Dr. Gattermann.

Druck von A. Bonz' Erben in Stuttgart

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0016

Abkömmlinge des Benzylmerkaptans.

Monosulfidhalogenide sind schon seit einiger Zeit bekannt. Patein[1], der Dimethylsulfiddibromid durch Einwirkung von Brom- und Dimethylsulfiddijodid durch Einwirkung von Jod auf Dimethylsulfid herstellte, und Cahours[2], der Dimethylsulfiddibromid untersuchte, waren die ersten Beobachter dieser Klasse von Verbindungen. Eine Anzahl aliphatischer Monosulfide wurde dann von Pummerer[3] in die entsprechenden Dibromide verwandelt. Zincke und Frohneberg[4] waren aber die ersten, welche ein Sulfidhalogenid durch die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf ein Sulfoxyd darstellten. Diese Autoren haben bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Phenylen-1, 4-dimethylsulfoxyd Phenylendithiomethyläthertetrajodid erhalten; in derselben Weise wurde das Phenylendimethylsulfoxyd vermittelst Bromwasserstoff in ein Tetrabromid übergeführt. Ferner haben Zincke und Frohneberg p-Tolylmethylsufoxyd in p-Tolylmethylsulfiddibromid verwandelt[5] und Zincke und Jörg[6] aus Acetylthioanisidin ein Dibromid gewonnen. In der jüngsten Zeit haben Fromm und Raiziss[7] das Studium dieser

---

[1] Bull. (3) 50, 202. (1868.)
[2] Ann. 135, 355. (1885.)
[3] Ber. 42, 2282. (1909.)
[4] Ber. 42, 2721. (1909)
[5] Ber. 43, 837. (1909.)
[6] Ber. 42, 3362. (1909.)
[7] Ann. 374, 90. (1910.)

Klasse von Verbindungen aufgenommen und durch ihre Versuche gezeigt, daß jene als Salze der entsprechenden Sulfoxyde aufzufassen sind. Diese Autoren haben Halogenwasserstoff auf p-Ditolylsulfoxyäthan und auch auf Dibenzylsulfoxyd einwirken lassen und dadurch p-Ditolyldithioäthanhalogenide, auch Dibenzylsulfidhalogenide erhalten. Umgekehrt haben sie diese Monosulfidhalogenide mit Wasser hydrolytisch in Bromwasserstoff und die entsprechenden Sulfoxyde gespalten:

$$R_2SBr_2 + H_2O = R_2SO + 2HBr.$$

Die Reaktion ist also umkehrbar, da bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf die Sulfoxyde Sulfidhalogenide entstehen. Sulfidhalogenide sind noch fähig, in Halogen und Sulfide zu zerfallen, eine Reaktion, die dem umgekehrten Lauf der Vereinigung von Sulfiden mit Halogen entspricht.

$$R_2SCl_2 = R_2S + Cl_2.$$

Seitdem haben Fries und Vogt[1] gezeigt, daß auch Diphenylsulfoxyd basisch ist, da es Halogensalze bildet. Diese Autoren haben Diphenylsulfoxyd in ein Dichlorid und auch in ein Dibromid verwandelt. Sie haben auch eine Reihe von Thianthrensulfoxyden[2] dargestellt, die auch bei der Behandlung mit Halogenwasserstoff Halogenide liefern.

Auf Veranlassung von Herrn Professor Fromm habe ich die folgenden Untersuchungen unternommen, um diese Beobachtungen weiter zu vervollständigen. Bisher sind nur Halogenide der einfachen Sulfide

[1] Ann. 381, 337. (1911.)
[2] Ann. 381, 312. (1911.)

bekannt; es ist aber gelungen, Halogenide des Benzyldisulfids sowie einiger Benzylmerkaptole und -merkaptale zu isolieren. Diese bisher unbekannten Verbindungen zeigen die allgemeinen Eigenschaften dieser Klasse und sind Salze der entsprechenden Sulfoxyde. Sie können auch hydrolytisch gespalten werden oder dissoziieren. Beispielsweise zerfällt Benzyldisulfidtetrajodid vermittelst Silberacetat hydrolytisch in Benzyldisulfoxyd, eine Reaktion von besonderem Interesse, da es hier zum erstenmal gelungen ist, ein Sulfidjodid hydrolytisch zu spalten, dagegen dissoziiert Formalbenzylmerkaptaltetrajodid und zerfällt in Formalbenzylmerkaptal und Jod.

Benzyldisulfidtetrajodid.

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH_2SJ_2 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5CH_2SJ_2 \end{array}$$

10 g Benzyldisulfid, gelöst in 25 ccm Eisessig, und 13 g Jod in 20 ccm Eisessig werden zusammen 4 Stunden unter Rückfluß gekocht, wobei Jod und Benzyldisulfid sich vereinigen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Benzyldisulfidtetrajodid in kleinen dunkelgrünen Kristallen aus. Es ist aber mit etwas schmieriger Substanz verunreinigt. Man bekommt es in reinem Zustande durch Umkristallisieren aus Eisessig und Waschen der Kristalle mit Äther, in welchem es fast unlöslich ist. Die Kristalle haben starken metallischen Glanz und zersetzen sich zwischen 113 und 120°, indem sie dabei schmelzen.

$C_{14}H_{14}S_2J_4$.

0,1731 g Subst.: 0,1091 g $BaSO_4$; 0,2167 g AgJ.
0,2505 g Subst.: 0,1587 g $BaSO_4$; 0,3111 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,50%	8,65%; 8,70%
J = 67,36%	67,70%; 67,12%.

Die Konstitution des Benzyldisulfidtetrajodids wird bewiesen durch seine Umwandlung in Benzyldisulfoxyd und durch seine Herstellung aus Jodwasserstoff und Benzyldisulfoxyd.

Umwandlung des Benzyldisulfidtetrajodids in Benzyldisulfoxyd.

Es ist wohl bereits gelungen, Sulfidchloride und Bromide mit Wasser oder Alkalien in Sulfoxyde überzuführen, die Sulfidjodide haben solchen Umwandlungsversuchen bisher aber widerstanden. Es gelingt indessen leicht, auch Jodide in Sulfoxyde zu verwandeln, wenn man Silberacetat auf sie einwirken läßt.

$$(C_6H_5CH_2SJ_2)_2 + 4\,AgOOC \cdot CH_3 + 2\,H_2O = (C_6H_5CH_2SO)_2 + 4\,AgJ + 4\,HOOC \cdot CH_3.$$

Man läßt die tiefbraune Lösung von etwa 3 g Benzyldisulfidtetrajodid in heißem Eisessig in eine Lösung der berechneten Menge Silberacetat in Eisessig allmählich eintropfen, bis die braunrote Farbe in der Mischung bestehen bleibt, also bis ein kleiner Überschuß von Tetrajodid vorhanden ist. Jodsilber fällt sofort aus und wird von der heißen Mischung abfiltriert. Beim Abkühlen des Filtrats kristallisiert das Benzyldisulfoxyd vom Schmp. 109° aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Darstellung von Benzyldisulfidtetrajodid aus Benzyldisulfoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2SO \\ | \\ C_6H_5CH_2SO \end{matrix} + 4\,HJ = \begin{matrix} C_6H_5CH_2SJ_2 \\ | \\ C_2H_5CH_2SJ_2 \end{matrix} + 2\,H_2O.$$

Etwa 10 g fein pulverisiertes Benzyldisulfoxyd vom Schmp. 109° werden in etwa 150 ccm Kohlenstofftetrachlorid, in welchem sie nur schwer löslich sind, suspendiert. Das Gefäß wird durch eine Kältemischung auf etwa — 5° abgekühlt. Leitet man einen Strom von trockenem Jodwasserstoffgas in die Suspension ein,

so fallen dunkelgrüne Kristalle von Benzyldisulfidtetrajodid sofort aus. Die Ausbeute an reinem Tetrajodid ist quantitativ. Die Kristalle schmelzen bei 113°—120° unter Zersetzung und liefern beim Behandeln mit Silberacetat Benzyldisulfoxyd zurück.

$C_{14}H_{14}S_2J_4$.

0,1817 g Subst.: 0,1137 g $BaSO_4$; 0,2271 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,50%	8,60%
J = 67,36%	67,54%.

Alkalien üben keine Einwirkung auf das Tetrajodid aus. Das Tetrajodid ist ziemlich beständig, aber es zerfällt sowohl beim Erwärmen als auch bei längerem Stehen in verschiedene Zersetzungsprodukte, welche nicht näher untersucht wurden.

Benzyldisulfidtetrabromid.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SBr_2 \cdot SBr_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

10 g Benzyldisulfid werden in 30 ccm wasserfreiem Kohlenstofftetrachlorid gelöst und auf 5° abgekühlt. 13,5 g Brom werden dann in die Lösung tropfenweise im Verlauf von etwa einer Stunde hinzugegeben. Man läßt die Mischung 1—2 Stunden stehen, bis sich ein roter fester Niederschlag ausscheidet. Man filtriert rasch durch einen Saugtrichter, der von außen mit Eiswasser abgekühlt wird, und trocknet den Niederschlag mittels eines durchgesaugten trockenen Luftstroms. Der Stoff wird sofort in ein bereits gewogenes, mit Glasstopfen verschließbares Rohr gebracht.

$C_{14}H_{14}S_2Br_4$.

0,2179 g Subst.: 0,1746 g $BaSO_4$; 0,2905 g AgBr.
0,2281 g Subst.: 0,1843 g $BaSO_4$; 0,3043 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
S = 11,32 %	11,00 %; 11,13 %
B = 56,50 %	56,71 %; 56,74 %.

Benzyldisulfidtetrabromid ist ein sehr unbeständiger Stoff. Bei etwa 2° schmilzt er unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit reizt Augen und Haut stark und erstarrt nicht wieder. Die Umwandlung des Benzyldisulfidtetrabromids in Disulfoxyd beweist seine Konstitution.

Umwandlung des Benzyldisulfidtetrabromids in Benzyldisulfoxyd.

Benzyldisulfidtetrabromid wird schon durch Spuren von Feuchtigkeit tiefgehend zersetzt. Dabei entsteht die obenerwähnte rote Flüssigkeit, aber kein Disulfoxyd. Dagegen zerlegt Silberacetat in Eisessiglösung das Tetrabromid in der gewünschten Richtung, und man bekommt in guter Ausbeute Benzyldisulfoxyd.

$$(C_6H_5CH_2SBr_2)_2 + 4\,AgOOCCH_3 + 2\,H_2O = (C_6H_5CH_2SO)_2 + 4\,AgBr + 4\,CH_3COOH.$$

Man stellt das Benzyldisulfidtetrabromid nach der obigen Vorschrift dar und gibt es sogleich nach dem Abfiltrieren portionsweise in eine Lösung von überschüssigem Silberacetat in Eisessig. Die rote Farbe des Tetrabromids verschwindet und Bromsilber fällt aus. Die Flüssigkeit wird erhitzt und heiß vom Bromsilber

abfiltriert; aus dem Filtrat fallen beim Abkühlen Kristalle von Benzyldisulfoxyd vom Schmp. 109° aus. Ein Mischschmelzpunkt mit synthetischem Benzyldisulfoxyd gibt keine Depression.

Versuche, ein Benzyldisulfiddijodid $(C_2H_5CH_2S)_2J_2$ und Benzyldisulfiddibromid darzustellen, sind mißglückt. Wenn man Benzyldisulfid mit nur zwei Äquivalenten Jod oder Brom behandelt, wird das Disulfid teilweise in Tetrajodid $(C_6H_5CH_2S)_2 \cdot J_4$ oder Tetrabromid $(C_6H_5CH_2S)_2Br_4$ verwandelt, während ein Teil unverändert bleibt.

Versuche mit dem Disulfid des α-Methylbenzylmerkaptans, Schmp. 57—58°.

Es ist nicht gelungen, Bromide oder Jodide des Disulfids des α-Methylbenzylmerkaptans $(C_6H_5CH(CH_3)S)_2$ darzustellen. Das Disulfid wurde von Fromm und Baumann bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf Acetophenon dargestellt[1]. Auch nach der Methode von Hinsberg ist es nicht gelungen, ein Disulfoxyd dieses Disulfids zu bekommen: dabei entsteht statt dessen ein Öl, das nach Acetophenon riecht.

Benzylmerkaptale und -merkaptole.

Benzylmerkaptal des Formaldehyds.

$$H_2C(SCH_2C_6H_5)_2.$$

In eine stark gekühlte Lösung von Benzylmerkaptan und von überschüssigem 40%igen Formaldehyd in Eisessig leitet man Salzsäuregas bis zur Sättigung ein und läßt zwei Tage stehen. Das Merkaptal fällt in seiden-

[1] Ber. 26, 909.

glänzenden, nadelförmigen Kristallen aus. Aus Alkohol kristallisiert schmilzt das Merkaptol bei 55°.

$C_{15}H_{16}S_2$.

0,1793 g Subst.: 0,4554 g CO_2; 0,1016 g H_2O.
0,1532 g Subst.: 0,2740 g $BaSO_4$.
0,1282 g Subst.: 0,2278 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,16 %	69,26 %
H = 6,19 %	6,30 %
S = 24,63 %	24,57; 24,40 %.

Oxydation des Benzylmerkaptals des Formaldehydes.

Dibenzylsulfoxy-Methan.

$H_2C(SOCH_2C_6H_5)_2$.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird das Benzylmerkaptal des Formaldehydes nach dem Verfahren von Hinsberg zu Dibenzylsulfoxymethan oxydiert.

$$H_2C(SCH_2C_6H_5)_2 + 2H_2O_2 = H_2C(SOCH_2C_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

10 g Benzylmerkaptal des Formaldehyds werden in 100 ccm Eisessig suspendiert und 9 ccm 30 %iges Wasserstoffsuperoxyd zugegeben. Die Mischung wird an einem kühlen Ort etwa zwei Tage stehen gelassen, bis sich silberglänzende, blättrige Kristalle ausscheiden. Schmelzpunkt 189° aus Eisessig:

$C_{15}H_{16}O_4S_2$.

0,1396 g Subst.: 0,3110 g CO_2; 0,0692 g H_2O.
0,1672 g Subst.: 0,3757 g CO_2; 0,0812 g H_2O.
0,1454 g Subst.: 0,2332 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 61,63 %	60,74 %; 61,30 %
H = 5,51 %	5,51 %; 5,39 %
S = 21,96 %	22,03 %.

Das Dibenzylsulfoxymethan ist das erste bisher beschriebene Sulfoxyd eines Merkaptals. Daß es in der Tat ein Disulfoxyd und nicht etwa ein isomeres Monosulfon der Formel $H_2C(SO_2C_7H_7)(SC_7H_7)$ ist, beweist die Reaktion mit Jodwasserstoff, durch die es in das entsprechende Tetrajodid $H_2C(SJ_2C_7H_7)_2$ umgewandelt wird.

Dibenzylsulfonmethan.

$(C_6H_5CH_2SO_2)_2CH_2$.

Durch Kaliumpermanganat in 5 %iger Lösung wird das Benzylmerkaptal des Formaldehydes quantitativ zu dem Dibenzylsulfonmethan oxydiert.

$$H_2C(SCH_2C_6H_5)_2 + 4O = H_2C(SO_2CH_2 \cdot C_6H_5)_2.$$

Das Produkt ist in Chloroform, Benzol und Äther fast unlöslich, in Alkohol mäßig, in alkalischem Alkohol aber leichter löslich. Es kristallisiert am besten aus Eisessig in kleinen blätterigen silberglänzenden Kristallen vom Schmp. 216°.

$C_{15}H_{16}O_4S_2$.

0,1323 g Subst.: 0,2669 g CO_2; 0,0610 g H_2O.
0,1288 g Subst.: 0,2615 g CO_2; 0,0592 g H_2O.
0,1243 g Subst.: 0,1828 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 55,52 %	55,04 %; 55,39 %
H = 4,97 %	5,04 %; 5,11 %
S = 19,77 %	20,20 %.

Durch Oxydation von Orthothioameisensäurebenzylester hat Laves[1] eine Verbindung bekommen, welche er als Dibenzylsulfonmethan anspricht. Laves hat den Stoff augenscheinlich in nicht ganz reinem Zustande in Händen gehabt; denn er gibt an, daß derselbe amorph sei, und findet auch einen etwas zu niedrigen Schmp. von 207,5°.

Einwirkung von Halogen auf Formalbenzylmerkaptal.

Das Merkaptal scheint in Kohlenstofftetrachloridlösung Chlor zu addieren, denn die Lösung färbt sich bei der Chlorbehandlung deutlich gelb. Es war indessen bisher nicht möglich, das Additionsprodukt zu isolieren. Bei der Behandlung mit Wasserdampf wird das Additionsprodukt selbstverständlich zersetzt. Dabei erhält man nebst einem nicht flüchtigen und nicht näher untersuchten öligen Rückstand Benzylchlorid im Destillat. Auf eine wässerige Suspension des Merkaptals wirkt Chlor spaltend und oxydierend, denn man erhält bei dieser Reaktion Benzylsulfochlorid, $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ vom Schmp. 93°, welches durch Überführung in das bereits bekannte Benzylsulfonamid vom Schmp. 105° identifiziert wurde.

Formalbenzylmerkaptaltetrajodid.

$$CH_2(SJ_2CH_2C_6H_5)_2.$$

Das Benzylmerkaptal des Formaldehyds vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zu einem Tetrajodid. Eine Lösung von 2,5 g Benzylmerkaptal des Formaldehyds in 20 ccm Petroläther und eine Lösung von 5 g Jod in 50 ccm Petroläther werden vereinigt,

[1] B. 25. 356.

wobei die violette Farbe der Jodlösung in eine braunrote übergeht. Beim Verdunsten des Petroläthers bei Zimmertemperatur bleibt ein rotes Öl zurück, das beim Stehen erstarrt. Diese Substanz wird aus Eisessig kristallisiert. Die Kristalle werden mit Äther, in welchem sie fast unlöslich sind, gewaschen und schmelzen unter Zersetzung zwischen etwa 110° und 140°.

$C_{15}H_{16}J_4S_2$.

0,3470 g Subst.: 0,2182 g $BaSO_4$; 0,4303 g AgJ.
0,2012 g Subst.: 0,1252 g $BaSO_4$; 0,2477 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,34%	8,64%; 8,54%.
J = 66,13%	67,03%; 66,54%.

Das Tetrajodid ist ziemlich beständig. Beim Erwärmen, auch bei längerem Stehen zerfällt es teilweise in verschiedene Zersetzungsprodukte und schmilzt dabei zu einem braunen Öl, das nicht wieder erstarrt.

Einwirkung von Silberacetat auf Formalbenzylmerkaptaltetrajodid.

Eine Lösung von 4 g Formalbenzylmerkaptaltetrajodid wird allmählich in eine Lösung von der berechneten Menge (3,5 g) Silberacetat in 30 ccm heißem Eisessig eingetropft. Die tiefrote Farbe der Tetrajodidlösung verschwindet in der Mischung, während Jodsilber ausfällt. Nachdem die ganze Tetrajodidlösung zugegeben worden ist, filtriert man das Jodsilber ab und destilliert das Filtrat mit Wasserdampf. Im Rückstande erhält man ein Öl, das beim Stehen fest wird und aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmp. 55° kristallisiert.

Nach diesem Schmelzpunkt ist das Reaktionsprodukt Benzylformalmerkaptal. Ein Mischschmelzpunkt

mit synthetischem Merkaptal bleibt unverändert bei 55°. Ausbeute fast quantitativ.

Formalbenzylmerkaptaltetrajodid dissoziiert also bei der Einwirkung von Silberacetat in Merkaptal und Jod:

$$H_2C\begin{<}SJ_2CH_2C_6H_5\\SJ_2CH_2C_6H_5\end{>} = H_2C\begin{<}SCH_2C_6H_5\\SCH_2C_6H_5\end{>} + 4\,J.$$

Es unterscheidet sich hierdurch von andern Sulfidhalogeniden, die bei der Reaktion mit Silberacetat hydrolysiert werden, z. B.:

$$\begin{matrix}C_6H_5CH_2SJ_2\\|\\C_6H_5CH_2SJ_2\end{matrix} + 2\,H_2O = \begin{matrix}C_6H_5CH_2SO\\|\\C_6H_5CH_2SO\end{matrix} + 4\,HJ.$$

Herstellung des Formalbenzylmerkaptaltetrajodids aus Dibenzylsulfoxymethan.

$$H_2C(SOCH_2C_6H_5)_2 + 4\,HJ = H_2C(SJ_2CH_2C_6H_5)_2 + 2\,H_2O.$$

In eine stark gekühlte Suspension von 5 g Dibenzylsulfoxymethan vom Schmp. 189° in 75 ccm Kohlenstofftetrachlorid wird ein Strom von wasserfreiem Jodwasserstoffgas eingeleitet. Die Suspension färbt sich sofort tiefrot und dunkelgrüne Kristalle des reinen Tetrajodids fallen aus. Ausbeute 7,6 g.

$C_{15}H_{16}J_4S_2$.

0,1795 g Subst.: 0,1112 g $BaSO_4$; 0,2202 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,34 %	8,51 %
J = 66,13 %	66,27 %.

Mit Silberacetat in Eisessiglösung behandelt, liefert auch dieses Produkt das freie Merkaptal.

Einwirkung von Salzsäuregas auf Dibenzylsulfoxymethan.

Leitet man Salzsäuregas in eine Suspension von Dibenzylsulfoxymethan in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform oder Benzol, so geht schon bei einer Temperatur von etwa 5° das Dibenzylsulfoxymethan in Lösung. Augenscheinlich reagiert also das Sulfoxymethan mit Salzsäuregas. Eines der bei einer solchen Reaktion zu erwartenden Additions- oder Substitutionsprodukte ist vielleicht in der Kohlenstofftetrachlorid-Lösung enthalten. Da indessen aus dieser Lösung ein kristallinisches Produkt nicht gewonnen werden konnte, wurde sie mit Dampf destilliert; dabei mußten natürlich etwaige Oxychloride oder Sulfochloride zerstört werden.

Im Destillat wurde Benzylmerkaptan durch Überführung in Benzyldisulfid und Benzaldehyd durch Umwandlung in Benzaldehydphenylhydrazon nachgewiesen.

Das Öl, welches im Rückstand verbleibt, erstarrt beim Erkalten und wird durch Kristallisieren aus Alkohol in seine Bestandteile zerlegt. Isoliert wurden als schwerer löslicher Teil Benzyldisulfoxyd Schmp. 109°, als leichter löslicher Benzylmonosulfid Schmp. 49°.

Benzylmerkaptal des Acetaldehydes.

$$CH_3CH(SCH_2C_6H_5)_2.$$

In eine stark gekühlte Lösung von 10 g Benzylmerkaptan und 6 g Acetaldehyd in 100 ccm Eisessig wird ein Strom von Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und die Mischung etwa 2 Tage stehen gelassen. Man destilliert die Lösung mit Wasserdampf und bekommt das Merkaptal im Rückstand als ein

Öl, das unter einem Druck von 5 mm bei 200—205° siedet:

$C_{16}H_{18}S_2$.

0,1532 g Subst.: 0,3926 g CO_2; 0,0888 g H_2O.
0,1172 g Subst.: 0,2005 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,00%	69,91%
H = 6,61%	6,45%
S = 23,38%	23,49%.

Dibenzylsulfonmethylmethan.

$CH_3 \cdot CH(SO_2CH_2C_6H_5)_2$.

Das Benzylmerkaptal des Acetaldehyds wurde durch eine 5%ige Kaliumpermanganatlösung zu dem Disulfonmethylmethan oxydiert. Das Disulfonmethylmethan ist mäßig löslich in Alkohol und kristallisiert daraus sehr gut in dünnen, kleinen Nadeln vom Schmp. 176°.

Dibenzylsulfonmethylmethan ist schon von Posner[1] auf demselben Wege dargestellt worden. Dieser Autor gibt den Schmelzpunkt 130° für die Verbindung statt 175° an. Daß die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 175° in der Tat Dibenzylsulfonmethylmethan ist, beweist außer der Analyse auch ihre Herstellung bei der Methylierung von Dibenzylsulfonmethan, eine Reaktion, die später erwähnt wird.

$C_{16}H_{18}O_4S_2$.

0,1668 g Subst.: 0,3486 g CO_2; 0,0812 g H_2O.
0,1793 g Subst.: 0,2484 g $BaSO_4$.
0,1683 g Subst.: 0,2305 g $BaSO_4$.

[1] Ber. 36, 299.

Berechnet:	Gefunden:
C = 56,75 %	57,00 %
H = 5,36 %	5,41 %
S = 18,95 %	19,03 %; 18,81 %.

Einwirkung von Halogen auf das Benzylmerkaptal des Acetaldehydes.

Das Benzylmerkaptal des Acetaldehydes verhält sich Chlorgas gegenüber genau wie das Formalmerkaptal; auch hier ist es nicht gelungen, ein Chlorid zu gewinnen. Bei der Dampfdestillation fand sich gleichfalls im Destillat Benzylchlorid.

In Gegenwart von Wasser wird auch dieses Merkaptal durch Chlor zu Benzylsulfochlorid $C_6H_5CH_2SO_2Cl$ gleichzeitig oxydiert und chloriert.

Acetaldehydbenzylmerkaptaltetrajodid.

$$CH_3CH(SJ_2CH_2C_6H_5)_2.$$

Das Benzylmerkaptal des Acetaldehydes vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Jod zu einem Tetrajodid. Eine Lösung von 2,5 g Benzylmerkaptal des Acetaldehydes in 20 ccm Petroläther und eine Lösung von 5,5 g Jod in 50 ccm Petroläther werden vereinigt, wobei die violette Farbe der Jodlösung in eine tiefbraunrote übergeht. Beim Abdampfen des Petroläthers bei Zimmertemperatur bleibt ein rotes Öl zurück, das bei längerem Stehen erstarrt. Diese Substanz wird aus Eisessig in kleinen tiefgrünen Kristallen erhalten. Die Kristalle werden mit Äther, in welchem sie fast unlöslich sind, gewaschen. Sie zeigen keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern schmelzen unter Zersetzung.

$C_{16}H_{18}J_4S_2$.

0,1818 g Subst.: 0,1056 g $BaSO_4$; 0,2193 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
S = 8,20 %	7,98 %
J = 64,94 %	65,19 %.

Das Tetrajodid ist durchaus nicht beständig. Beim Erwärmen, ja schon beim Stehen zerfällt es in verschiedene Zersetzungsprodukte und schmilzt dabei zu einem Öl, das nicht wieder erstarrt.

Benzylmerkaptol des Acetons.

$(CH_3)_2C(SCH_2C_6H_5)_2$.

In eine Lösung von 20 g Benzylmerkaptan und 10 g Aceton in 50 ccm Eisessig wird Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und die Lösung 2 Tage stehen gelassen. Bei der Destillation der Lösung mit Wasserdampf bekommt man das Merkaptal im Rückstand als ein Öl vom Siedepunkt 195° bei 5 mm Druck.

$C_{17}H_{20}S_2$.

0,1871 g Sbst.: 0,4869 g CO_2; 0,1155 g H_2O.
0,1670 g Sbst.: 0,2723 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,75 %	71,00 %
H = 7,07 %	6,86 %
S = 22,25 %	22,40 %.

Oxydation des Benzylmerkaptols des Acetons.

Dibenzylsulfoxydimethylmethan.

$$(CH_3)_2C(SCH_2C_6H_5)_2 + 2H_2O_2 = (CH_3)_2C(SOCH_2C_6H_5)_2 + 2H_2O.$$

Man löst 10 g des Benzylmerkaptols des Acetons zusammen mit 8,7 ccm 30%igem Wasserstoffsuperoxyd in 150 ccm Eisessig. Die Lösung wird kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und etwa 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, bis das Disulfoxydimethylmethan in kleinen Kristallen vom Schmp. 105° auskristallisiert.

$C_{17}H_{20}O_2S_2$.

0,1652 g Subst.: 0,3868 g CO_2; 0,0953 g H_2O.
0,1790 g Subst.: 0,2595 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 63,69 %	63,88 %
H = 6,29 %	6,41 %
S = 20,05 %	19,91 %.

Wie bei den Merkaptalsulfoxyden ist es auch hier nicht gelungen, ein Chlorid oder ein Oxychlorid durch Einwirkung von Salzsäuregas zu gewinnen. Destilliert man die mit Salzsäuregas behandelte Lösung, so kann man als Produkt Benzaldehyd, Benzylmerkaptan, Benzylmonosulfid Schmp. 49° und Benzyldisulfoxyd Schmp. 109° isolieren, genau wie beim Dibenzylsulfoxymethan.

Dibenzylsulfondimethylmethan.

$(CH_3)_2C(SO_2CH_2C_6H_5)_2$.

Eine 5%ige Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert das Benzylmerkaptol des Acetons zu Dibenzylsulfondi-

methylmethan. Das Disulfon löst sich in heißem Wasser, woraus es in langen Nadeln vom Schmp. 125° kristallisiert.

Dibenzylsulfondimethylmethan ist auch von Posner[1] auf demselben Wege dargestellt. Posner findet für diese Verbindung aber einen Schmp. 153°, wogegen das oben beschriebene Sulfondimethylmethan bei 125° schmilzt. Daß die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 125° aber Dibenzylsulfondimethylmethan ist, beweist außer der Analyse ihre Herstellung bei der Methylierung des Dibenzylsulfonmethans, welche unten beschrieben wird.

$C_{17}H_{20}O_4S_2$.

0,1675 g Subst.: 0,3565 g CO_2; 0,0870 g H_2O.
0,1732 g Subst.: 0,2303 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,90%	58,06%
H = 5,72%	5,77%
S = 18,20%	18,26%.

Einwirkung von Halogen auf das Benzylmerkaptol des Acetons.

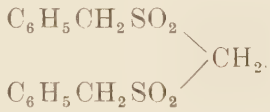
Gegen Chlor verhält sich das Merkaptol ganz wie die Merkaptale.

Es ist auch nicht gelungen, ein festes Jodid des Merkaptals des Acetons zu bekommen. Behandelt man das Merkaptal mit Jod in Petrolätherlösung nach der Vorschrift für die Darstellung vom Tetrajodid des Merkaptals des Formaldehydes oder des Acetaldehydes, so bekommt man auch ein braunrotes Öl. Dieses Öl erstarrt aber nicht beim Stehen, sondern scheint sich zu zersetzen.

[1] Ber. 36, 299.

Methylierung von Dibenzylsulfonmethan.

Dibenzylsulfonmethan enthält drei Methylengruppen, eine symmetrisch zwischen den zwei Sulfonresten und zwei in den Benzylresten.



Die symmetrisch liegende Methylengruppe steht unter dem Einfluß der zwei negativen Sulfonreste; es ist daher zu erwarten, daß die Wasserstoffatome dieser Gruppe beweglich und durch Alkyle ersetzbar sind. Auch könnten die Wasserstoffatome der übrigen Methylengruppen beweglich sein, denn jede liegt zwischen einem Sulfonreste und einem Benzolreste. In dieser Erwartung wurde Dibenzylsulfonmethan mit alkoholischem Natron und Jodmethyl in folgender Weise behandelt:

Zu einer Suspension von 12 g Dibenzylsulfonmethan vom Schmp. 216° und 30 g Jodmethyl in 120 ccm Alkohol tropft man eine Lösung von 12 g Natriumhydroxyd in 12—20 ccm Wasser. Die Mischung wird unter fortwährendem Schütteln erwärmt, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Das schwerlösliche Disulfon geht allmählich in Lösung. Nachdem die ganze Natronlauge zugegeben ist, erwärmt man die Mischung etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade. Da beim Abkühlen sich keine Kristalle ausscheiden, gießt man die Lösung in etwa 300 ccm kaltes Wasser ein, wobei eine weiße Substanz ausfällt. Diese Substanz wird abfiltriert und durch fraktionierte Kristallisation in drei Teile getrennt. Der schwerstlösliche Teil besteht aus 7 g Ausgangsmaterial Dibenzylsulfonmethan vom Schmp. 216°; der mäßiglösliche Teil beträgt 2,5 g, schmilzt bei 174°—176° und wird vermittelst eines Mischschmelzpunktes mit Dibenzylsulfon-

methylmethan $CH_3CH(SO_2CH_2C_6H_5)_2$ identifiziert; der leichtestlösliche Teil beträgt etwa 0,5 g, schmilzt bei 125° und wird durch einen Mischschmelzpunkt als Dibenzylsulfondimethylmethan $(CH_3)_2C(SO_2C_7H_7)_2$ erkannt. In der Mutterlauge bleibt noch etwas schmierige Substanz. Das Dibenzylsulfonmethan ist also nur teilweise methyliert worden; hauptsächlich nur einmal zu dem Dibenzylsulfonmethylmethan, zu viel geringerem Teil zweimal zu dem Dibenzylsulfondimethylmethan.

$$(C_6H_5CH_2SO_2)_2CH_2 + CH_3J + NaOH$$
$$= (C_6H_5CH_2SO_2)_2HCCH_3 + NaJ + H_2O.$$

$$(C_6H_5CH_2SO_2)_2CH_2 + 2NaOH + 2JCH_3$$
$$= (C_6H_5CH_2SO_2)_2C(CH_3)_2 + 2NaJ + 2H_2O.$$

Die Hauptmenge des Dibenzylsulfonmethans bleibt aber bei der Reaktion unverändert, während ein Teil zersetzt wird.

Diese ein- und zweifache Methylierung bestätigt die Vermutung, daß die Wasserstoffatome der mittelständigen Methylengruppe des Dibenzylsulfonmethans beweglich sind. Um festzustellen, ob die Wasserstoffatome der zwei Methylengruppen der Benzylreste durch Methyl ersetzbar sind, wurde Dibenzylsulfondimethylmethan, also das schon zweifach methylierte Dibenzylsulfonmethan mit Jodmethyl und Alkali wie folgt behandelt:

Versuch, Dibenzylsulfondimethylmethan zu methylieren.

5 g Dibenzylsulfondimethylmethan Schmp. 125° werden mit 10 g Jodmethyl in 30 ccm Alkohol gelöst und 5 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Wasser portionsweise in die Lösung unter Rückfluß hineingetropft. Eine lebhafte Reaktion tritt dabei unter Wärmeentwicklung ein. Am Ende der Reaktion kocht man die Lösung etwa ½ Stunde, läßt sie dann abkühlen und gießt sie in etwa 150 ccm Wasser ein. Beim Stehen scheidet sich eine Menge langer nadelförmiger

Kristalle aus. Diese kristallisieren sehr schön aus Alkohol in langen Prismen, die bei 127° schmelzen. Ausbeute 4,82 g. Daß dieses Produkt nicht mit Dibenzylsulfondimethylmethan vom Schmp. 125°, dem Ausgangsmaterial, identisch ist, beweist ein Mischschmelzpunkt, der unscharf zwischen 90° und 100° liegt, also etwa 30° niedriger ist als der der beiden Komponenten.

0,1542 g Subst.: 0,2134 g $BaSO_4$.
0,1404 g Subst.: 0,1925 g $BaSO_4$.

Gefunden:
S = 19,00% : 18,83%.

Das Ausgangsmaterial selbst enthält 18,20% S und eine Methylierung derselben hätte diesen Schwefelgehalt wesentlich vermindert; statt dessen ist er ein wenig gestiegen. Es bleibt daher nur die Annahme einer Spaltung des Disulfonmoleküls als Erklärung der Erhöhung des Schwefelgehalts übrig. Die einzige wahrscheinliche Spaltung des Dibenzylsulfondimethylmethans würde eine vermittelst des Alkalis zwischen den Sulfonresten und dem Methankohlenstoffatom sein, wodurch Benzylsulfinsäure entstehen würde:

$$(C_6H_5CH_2SO_2)_2C(CH_3)_2 + 2\,NaOH = 2\,C_6H_5CH_2SO_2Na + (CH_3)_2CO + H_2O.$$

Das Natriumsalz würde sofort mit Jodmethyl reagieren und dadurch Benzylmethylsulfon bilden:

$$C_6H_5CH_2SO_2Na + JCH_3 = C_6H_5CH_2SO_2CH_3 + NaJ.$$

Auf diesem Wege ist man zu dem Schluß gekommen, daß das Reaktionsprodukt Benzylmethylsulfon sein könnte. Das ist denn auch der Fall. Synthetisches Benzylmethylsulfon schmilzt, genau übereinstimmend mit dem Reaktionsprodukt, bei 127°; ein Mischschmelzpunkt mit syn-

thetischem Sulfon ergibt keine Depression. Diese Tatsachen und die Analyse beweisen, daß das Reaktionsprodukt in der Tat Benzylmethylsulfon vorstellt.

Auch die Ausbeuten an Benzylmethylsulfon stimmen für die oben gegebenen Spaltungsgleichungen überein.

Es ist also nicht gelungen, Methylgruppen in die Methylenreste der Benzylreste des Dibenzylsulfonmethans einzuführen. Bei der Behandlung des schon dimethylierten Dibenzylsulfondimethylmethans mit Alkali und Jodmethyl bekommt man nicht etwa ein weiter methyliertes Produkt, sondern Benzylmethylsulfon.

Wie oben erwähnt, gibt Posner an, daß das Dibenzylsulfonmethylmethan $CH_3 \cdot CH(SO_2CH_2C_6H_5)_2$ bei 130° schmilzt. Diese Angabe ist irrig; der Stoff schmilzt bei 176°, sowohl wenn man ihn durch Oxydation des entsprechenden Merkaptals, als auch wenn man ihn durch Methylierung des Dibenzylsulfonmethans darstellt.

Auch der Schmelzpunkt von 153°, welchen Posner für das Dibenzylsulfondimethylmethan angibt, ist nicht richtig. Der Stoff schmilzt vielmehr auf beide oben erwähnte Methoden dargestellt bei 125°.

Price und Twiss[1] haben Benzyldisulfid in Gegenwart von Benzylchlorid mit Alkali gespalten. Sie beobachten als Spaltungsprodukte Benzylmerkaptan, Benzoesäure, etwas Benzaldehyd und das Benzylmerkaptal des Benzaldehyds. Obwohl diese Autoren einige der Spaltungsprodukte übersehen haben, haben sie das Verdienst, zum erstenmal gezeigt zu haben, daß auch ein fettes Disulfid der Alkalispaltung unterliegt. Auch bei dieser Spaltung ist nach den Resultaten von Price und Twiss ganz zweifellos eine Reduktion und eine Oxydation zu beobachten. Solche Reduktionen und Oxydationen sind auch bei der Spaltung aromatischer Disulfide beobachtet worden, und man kann auch hier trotz der gegenteiligen

[1] J.C.S. vol. 97—98, 1175.

Ansicht von Price und Twiss annehmen, daß das Disulfid in erster Stufe hydrolytisch gespalten wird.

$$(C_6H_5CH_2S)_2 + H_2O = C_6H_5CH_2SH + C_6H_5CH_2SOH.$$

Die Verbindung $C_6H_5CH_2SOH$ würde nur intermediär auftreten, als Oxydationsmittel wirken und einen Teil des Disulfids zu Benzoesäure und, wie nachher gezeigt, zu Thio- und Dithiobenzoesäuren oxydieren. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Fromm wurde die Spaltung des Dibenzylsulfids nach Price und Twiss einer erneuten Untersuchung unterworfen.

Spaltung des Benzyldisulfids mit Alkali.

Eine Lösung von 3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und eine Lösung von 8 g Benzyldisulfid in 100 ccm Alkohol wurden vereinigt und unter Rückfluß gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich beim Kochen stark rot. Nach 2 Stunden unterbricht man das Kochen und destilliert die Lösung mit Wasserdampf. In das Destillat gehen außer Alkohol Benzylmerkaptan und etwas Benzaldehyd über. Benzylmerkaptan und Benzaldehyd wurden durch Alkali voneinander getrennt. In der alkalischen Lösung läßt sich das Benzylmerkaptan durch Oxydation mit Ferricyankalium nachweisen; man erhielt 4,5 g Benzyldisulfid vom Schmp. 70°. Das neutrale, in Alkali unlösliche Öl gibt mit Phenylhydrazin das Hydrazon des Benzaldehydes. Der alkalische Dampfdestillationsrückstand gibt an Äther neutrale Produkte nicht ab. Säuert man die alkalische Lösung an, so fallen außer der von Price und Twiss beobachteten Benzoesäure noch zwei Säuren aus, die von den Autoren übersehen worden sind, nämlich Thio- und Dithiobenzoesäuren. Diese Säuren kann man nacheinander nach folgenden Methoden nachweisen:

1. Man läßt die Säuren einige Zeit an der Luft stehen; dabei oxydieren sich die schwefelhaltigen Säuren

zu den betreffenden Disulfiden, während Benzoesäure unverändert bleibt.

$$2\,C_6H_5CSSH + O = (C_6H_5CSS)_2 + H_2O$$
$$2\,C_6H_5COSH + O = (C_6H_5COS)_2 + H_2O.$$

Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß die öligen Säuren fest werden. Behandelt man nun den festen Rückstand mit kalter Sodalösung, so geht nur die Benzoesäure in Lösung und die beiden Disulfide bleiben zurück. Durch Kristallisation aus Alkohol und Äther kann man die Disulfide voneinander trennen. Das Disulfid der Dithiobenzoesäure erhielt man allerdings nicht rein, sondern in Gestalt einer roten Schmiere. Aus der Mutterlauge bekommt man aber schöne Kristalle vom Schmp. 124° des Benzoyldisulfids[1].

$$C_6H_5COSSCOC_6H_5.$$

2. Zu einem exakten Beweis des Vorhandenseins der Thio- und Dithiobenzoesäuren gelangt man nach dem folgenden Verfahren: man löst die Säuren in etwas alkoholischem Alkali und gibt zu der Lösung Benzylchlorid im Überschuß hinzu, um die Säuren in ihre Benzylester umzuwandeln. 1 g des roten Öls wird in 10 ccm einer 10%igen alkoholischen Natronlauge gelöst und 2 g Benzylchlorid zugegeben. Man kocht das tiefrote Gemisch unter Rückfluss, wobei die Benzylester entstehen:

$$C_6H_5CSSNa + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5CSSCH_2C_6H_5 + NaCl$$
$$C_6H_5COSNa + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5COSCH_2C_6H_5 + NaCl.$$

Beim Kochen verliert allmählich die Lösung ihre tiefrote Farbe und ist nach einer halben Stunde farblos. Man destilliert jetzt die Lösung mit Wasserdampf, um den Alkohol und das überschüssige Benzylchlorid zu entfernen. Die zwei Ester bleiben im Rückstand als ein

[1] Engelhardt, Zeitschr. f. Chem. 4, 478.

farbloses Öl, das beim Stehen erstarrt, zurück, und man kann sie durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol leicht voneinander trennen; der leichter in Alkohol lösliche Thiobenzoesäurebenzylester vom Schmp. 39,5° ist schon von Otto[1] beschrieben worden. Der Dithiobenzoesäurebenzylester ist schwerer löslich in Alkohol und schmilzt bei 55°.

Die Ausbeute an Dithiobenzoesäurebenzylester ist zu klein und reicht meist zur Analyse nicht aus. Er wurde daher mit dem synthetisch hergestellten Dithiobenzoesäurebenzylester vom Schmp. 55° identifiziert, indem ein Mischschmelzpunkt genau 55° gab.

Synthese des Dithiobenzoesäurebenzylesters.

$$C_6H_5C(=S)-SCH_2C_6H_5.$$

Nach der Vorschrift von Engelhardt[2] gewinnt man die Dithiobenzoesäure als ein blutrotes Öl durch die Einwirkung von Schwefelalkali auf Benzotrichlorid:

$$C_6H_5CCl_3 + 2\,K_2S = C_6H_5CSSK + 3\,KCl.$$

3 g von dieser Säure wurden mit 3 g Benzylchlorid, 20 ccm einer 10%igen Natronlauge und etwa 30 ccm Alkohol zusammen gekocht. Nach kurzem Kochen verschwindet die rote Farbe der Lösung und nach einer halben Stunde unterbricht man das Kochen. Die Lösung wird jetzt mit Wasserdampf destilliert, um Alkohol und den Überschuß von Benzylchlorid zu entfernen. Der Ester bleibt im Rückstand als ein farbloses Öl, das

[1] Ber. 13, 1285.
[2] Zeitschr. f. Chem. 4, 457.

beim Stehen fest wird und aus Alkohol in dicken Prismen vom Schmp. 55° kristallisiert.

$C_{11}H_{12}S_2$.

0,1869 g Subst.: 0,3535 g $BaSO_4$.
0,1794 g Subst.: 0,3422 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S = 26,25 %	25,98 %; 26,19 %.

Price und Twiss haben bei der Einwirkung von Alkali auf Benzyldisulfid in Gegenwart von Benzylchlorid höchst merkwürdigerweise das Benzylmerkaptal des Benzaldehyds als Nebenprodukt bekommen.

Die Autoren versuchen das Vorhandensein des Merkaptals auf den bei der Reaktion vorhandenen Benzaldehyd zurückzuführen. Sie haben aber selbst erwähnt, daß Benzaldehyd und Benzylmerkaptan in alkalischer Lösung sich nicht miteinander kondensieren. Sie nehmen dann an, daß die Spaltungsreste $C_6H_5CH_2S$ und C_6H_5CH sich im status nascendi in der Reaktionslösung befinden und sich sofort miteinander verbinden, um das Merkaptal zu erzeugen. Diese Annahme ist aber wohl kaum in Betracht zu ziehen.

Versuche zur Synthese vom Benzylmerkaptal des Benzaldehydes aus Dithiobenzoesäurebenzylester.

Da durch die obenerwähnten Beobachtungen das Auftreten der Thio- und Dithiobenzoesäure bei der Spaltung des Benzyldisulfids erwiesen ist, erscheint es nicht unmöglich, daß sich in Gegenwart von Benzylchlorid die oben beschriebenen Ester bilden, und daß das Merkaptal

von der Dithiobenzoesäure durch eine etwaige Reduktion entstehen könnte; etwa auf folgende Weise:

$$C_6H_5CSSCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl + H_2$$
$$= C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2 + HCl.$$

Daher versuchte man den Dithiobenzoesäurebenzylester in das Merkaptal zu verwandeln; möglicherweise konnte der Ester sich mit Benzylchlorid verbinden:

$$C_6H_5CSSCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl = C_6H_5C\begin{cases} Cl \\ SCH_2C_6H_5 \\ SCH_2C_6H_5. \end{cases}$$

1—3 g des Dithiobenzoesäurebenzylesters wurden mit 5 ccm Benzylchlorid unter Rückfluß etwa eine halbe Stunde gekocht. Hierauf gab man 50 ccm einer 10%igen alkoholischen Alkalilösung zu der Lösung und kochte eine halbe Stunde weiter. Die Lösung wurde dann mit Wasserdampf destilliert, wobei der Alkohol und das Benzylchlorid entfernt werden, und man erhielt im Rückstand das Ausgangsmaterial, den Dithiobenzoesäurebenzylester, unverändert zurück.

Dann wurde der Ester mit Benzylchlorid gekocht und darauf mit Natriummerkaptidlösung behandelt, um eine Reduktion zu dem Merkaptal zu veranlassen:

$$C_6H_5CSSCH_2C_6H_5 + C_6H_5CH_2Cl$$
$$= C_6H_5C \cdot (Cl)(SCH_2C_6H_5)_2.$$

$$2\,C_6H_5C(Cl)(SCH_2C_6H_5)_2 + 2\,C_6H_5CH_2SNa + H_2O$$
$$= 2\,C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2 + (C_6H_5CH_2S)_2 + NaOH.$$

3 g des Esters wurden mit 6 ccm Benzylchlorid unter Rückfluß eine halbe Stunde gekocht. Die Lösung wurde dann mit einer Lösung von 10 g Benzylmerkaptan in 50 ccm 10%iger alkoholischer Natronlauge versetzt

und das Gemisch 2 Stunden weiter gekocht. Nach Ansäuern der Lösung wurden Merkaptan und Alkohol durch Wasserdampfdestillation entfernt. Das Öl im Rückstand erstarrte beim Stehen und wurde durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in zwei Teile geteilt. Diese sind: Benzylmonosulfid vom Schmp. 49°, das schwer löslich in Alkohol ist, und das Ausgangsmaterial, der in Alkohol leichter lösliche Dithiobenzoesäurebenzylester vom Schmp. 55°.

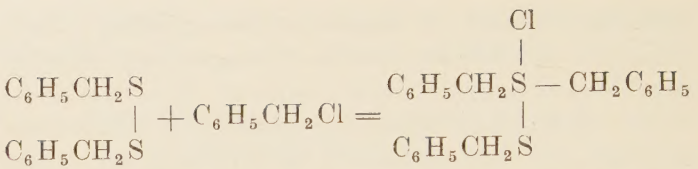
Das Resultat blieb auch dasselbe als man umgekehrt erst Merkaptal und dann Benzylchlorid auf den Ester einwirken ließ.

2 g Ester und 5 g Benzylmerkaptal in 25 ccm 10%iger alkoholischer Natronlösung wurden etwa 1 Stunde unter Rückfluß erhitzt. Dann gab man 6 ccm Benzylchlorid hinzu und kochte noch eine halbe Stunde. Die Lösung wurde dann einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um Alkohol und Benzylchlorid zu entfernen. Der Rückstand, ein Öl, das bald beim Stehen fest wird, besteht aus Benzylmonosulfid und dem Ausgangsmaterial, dem Dithiobenzoesäurebenzylester. Sie lassen sich leicht durch Kristallisation aus Alkohol voneinander trennen, indem Benzylmonosulfid schwerer, der Ester leichter löslich ist.

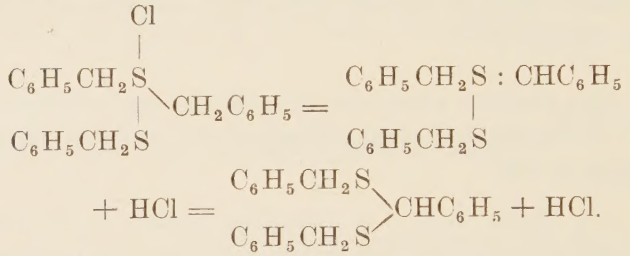
Die Untersuchungen zeigen also, daß die Bildung vom Benzylmerkaptal des Benzaldehyds nicht auf Dithiobenzoesäure zurückzuführen ist.

Versuch zur Synthese vom Benzylmerkaptal des Benzaldehydes aus Benzyldisulfid.

Benzylchlorid allein konnte zu Benzyldisulfid addiert werden.



Das Additionsprodukt konnte Salzsäure abspalten und dann unter Umlagerung in das Merkaptal übergehen:



Das Experiment zeigt aber, daß dies nicht der Fall ist; Benzylchlorid hat keine Einwirkung auf Benzyldisulfid.

Zuerst werden 5 g Benzyldisulfid und 7 g Benzylchlorid zusammen etwa 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und dann mit Wasserdampf destilliert. Im Rückstand bleibt das unveränderte Benzyldisulfid vom Schmp. 70° quantitativ zurück.

Ferner wurden 5 g Benzyldisulfid und 7 ccm Benzylchlorid zusammen etwa 1 Stunde unter Rückfluß gekocht und dann 100 ccm einer 10%igen alkoholischen Natronlösung hinzugegeben und noch eine halbe Stunde gekocht. Nach dem Ansäuern wird die Lösung mit Wasserdampf destilliert, wobei Alkohol und Benzylchlorid entfernt werden. Im Rückstand bleibt etwas Benzylmonosulfid; es war aber kein Merkaptal vorhanden.

Diese Versuche zeigen also, daß das Merkaptal weder aus Dithiobenzoesäure noch aus Benzyldisulfid in Gegenwart von Benzylchlorid und Alkali entsteht.

Als man die Versuche von Price und Twiss genau nach ihrer Vorschrift wiederholte, zeigte sich das Folgende:

Unter den Produkten wurde das Benzylmerkaptal des Benzaldehyds wie bei P. und T. erhalten. In keinem Fall betrug aber das Merkaptal mehr als 5% der Gesamtausbeute, wogegen die Autoren bis zu 50% erhalten haben. Die Autoren geben die folgenden Zahlen an:

Disulfid verwendet	Monosulfid	Merkaptal
15 g	13 g	10,8 g
7 g	4,4 g	5 g.

Es bleibt nur noch die Möglichkeit, daß das Merkaptal auf das in dem Benzylchlorid enthaltene Benzalchlorid, das im Benzylchlorid als Verunreinigung vorkommt, zurückzuführen ist:

$$C_6H_5CHCl_2 + 2\,C_6H_5CH_2SNa$$
$$= C_6H_5CH(SCH_2C_6H_5)_2 + 2\,NaCl.$$

Um das Benzylchlorid von geringen Mengen Benzalchlorid zu befreien, wurde es einer oft wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen; die Reaktion wurde dann mit dem so gereinigten Benzylchlorid ausgeführt. Auf diesem Wege ist es zwar nicht gelungen, ein merkaptalfreies Produkt zu bekommen, aber die Ausbeute an Merkaptal sank bis auf 2—3% der Gesamtausbeute, bei weiterer Reinigung noch tiefer.

Disulfid verwendet	Monosulfid	Merkaptal
25 g	39 g	0,8 g
30 g	47 g	1,0 g.

Je geringer bei fortgesetzter Reinigung des Benzylchlorids die Ausbeute an Merkaptal wird, um so mehr steigt die an Monosulfid an.

Mit Rücksicht auf diese Untersuchungen erscheint die Annahme berechtigt, daß das Merkaptal ein Produkt aus dem in dem Benzylchlorid vorhandenen Benzalchlorid ist.

Price und Twiss haben ihr Benzylchlorid nach einem Verfahren von Price und Slater analysiert. Sie lassen eine gewogene Menge Benzylchlorid mit einem

Überschuß von Natriumthiosulfat in wässeriger alkoholischer Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen; der Überschuß an Natriumthiosulfat wird dann durch Titration mit Jod gefunden. Sie geben das Resultat:

0,4128 g C_7H_7Cl braucht 32,0 N/10 $Na_2S_2O_3$.
$C_7H_7Cl = 0{,}98$ $Na_2S_2O_3$.

Das Verfahren scheint für die quantitative Prüfung nicht brauchbar zu sein.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. E. Fromm im hiesigen Universitätslaboratorium der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät im Wintersemester 1910/11 begonnen und im Wintersemester 1911/12 beendigt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Fromm, für die mir stets gern gewährte Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank zu sagen.

Auch Herrn Professor Dr. L. Gattermann bin ich für seine freundlichen Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Freiburg i. B., Juli 1912.